

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148608

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1333	9225-2K		
	1/1337	9225-2K		
G 0 3 C	1/73	5 0 3	8910-2H	

審査請求 未請求 請求項の数4(全 22 頁)

(21)出願番号 特願平4-322206

(22)出願日 平成4年(1992)11月9日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目3番5号

(72)発明者 森川 尚

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 明石 量磁郎

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

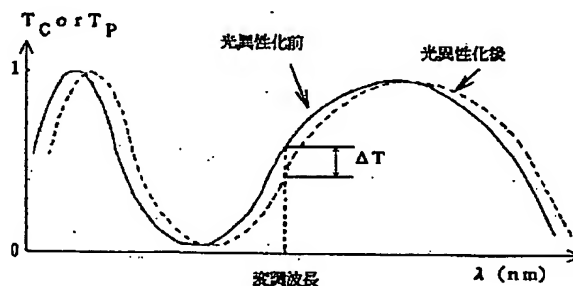
(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 光変調素子材料

(57)【要約】

【目的】 高密度、高感度、かつ安定性に優れ、しかも簡単な構成を有する光-光変調素子用の材料を提供する。この光変調素子材料を使用して、書き込まれたメモリーは非破壊的に読み出すことができる。

【構成】 光変調素子材料は、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも二成分から構成されるか、または側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および低分子液晶の少なくとも三成分から構成される。側鎖型高分子液晶は、一軸方向に配向処理されているのが好ましい。光変調素子材料中の低分子液晶の含有量は1~80重量%の範囲である。また、光変調素子材料におけるフォトクロミック化合物またはフォトクロミック成分の含有量は、0.1~20重量%の範囲である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも二成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする光変調素子材料。

【請求項2】 側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および低分子液晶の少なくとも三成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする光変調素子材料。

【請求項3】 低分子液晶の含有量が5～40重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の光変調素子材料。

【請求項4】 フォトクロミック化合物またはフォトクロミック成分の含有量が0.1～20重量%であることを特徴とする請求項1および2に記載の光変調素子材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光メモリー等に応用可能な新規な光変調素子材料に関し、さらに詳しくは、フォトクロミック化合物を用いた安定で高密度な光演算素子或いは光メモリー等に応用可能な光変調素子材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、フォトクロミック材料を光メモリーや光変調素子として応用することが提案されている。しかしながら、その実用化には、材料の化学的安定性の向上、非破壊読み出し性や、変調光による変調感度の低下などの問題があった。これらの解決方法の一つとして、液晶との複合化技術などが特開平1-251344号公報、同2-190827号公報あるいは同1-246538号公報等に開示されている。これらの技術では、フォトクロミック化合物の構造変化を液晶に伝達するか、または増幅することによって、液晶の光学特性の変化として利用するというものである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記開示技術における課題の解決方法においても、未だ変調感度や記録感度が小さいために、実用上の使用が困難である。特に液晶材料と組み合わせた方法においては、時間の経過と共に液晶が流動し、記録が不明確になり、さらに記録の熱安定性および繰り返し耐久性などに問題があった。このように、従来のフォトクロミック化合物を用いた光変調素子や光メモリー材料では、未だ多くの解決すべき問題点があり、実用化はなされていない。本発明は、従来の技術的課題であった耐久性、安定性、非破壊的な読み出し性等に優れ、かつ大きな変調効果を持った光-光変調素子を得るための材料を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、一軸方向に配向処理された側鎖型高分子液晶中において、フォトクロミック反応によって誘起される高分子液晶媒体の屈折率異方性の変化により、フォトクロミック化合物が吸収を持たない波長域の光が変調されることを見出だした。そしてまた、高分子液晶媒体に低分子液晶を加えることにより、高分子液晶媒体の諸特性が変化して、高分子液晶単独の場合よりも大きな変調効果を示すこと、また、作動温度範囲が拡大することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の光変調素子の一つは、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも二成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする。本発明の光変調素子材料の他の一つは、側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および低分子液晶の少なくとも三成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光変調素子に使用される光変調材料は、少なくとも側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物を必須成分として構成されるが、その構成は、(1)第1の光変調素子材料の場合は、側鎖に共有結合でフォトクロミック化合物が結合したものが使用され、(2)第2の光変調素子材料の場合には、側鎖型高分子液晶中にフォトクロミック化合物が分散されたものが使用される。

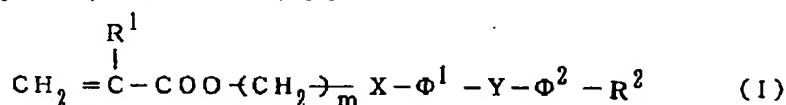
【0007】本発明において、上記(1)および(2)の場合、フォトクロミック反応によって誘起される屈折率異方性の変化の増大、応答速度の高速化あるいは作動温度範囲を拡大する目的で、低分子液晶を混合する。ここで述べる低分子液晶としては、通常知られているネマチック液晶であって、単一組成のもの、あるいは液晶組成物のいずれであってもよい。

【0008】低分子液晶の混合量は、フォトクロミック成分を含有する側鎖型高分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物との混合物に対して、1～80重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは5～40重量%の範囲である。低分子液晶の含有量が1重量%よりも少ないと、低分子液晶を混合した効果が殆ど現われず、また80重量%よりも多いと、膜を形成することができなくなる。ここで、側鎖型高分子液晶とは、液晶性を示すメソゲン分子を所定のアルキルスベアを介して側鎖にペンダントに有する高分子であり、低分子液晶と同様にネマチック相、スメクチック相或いはコレステリック相等の種々液晶相を形成するものである。その構造は、Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 169, p167 (1989) 等に開示されている。

【0009】先ず、(1)の第1の光変調素子材料の場合について説明する。本発明において、側鎖に共有結合

したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶としては、付加重合性を有する液晶モノマーとフォトクロミックモノマーとの共重合体、および反応性シリコーンなどの反応性ポリマーに不飽和二重結合を有する液晶化合物（以下、「反応性液晶化合物」という。）と二重結合を有するフォトクロミック化合物（以下、「反応性フォトクロミック化合物」という。）を付加反応させることにより得られる重合体があげられる。

【0010】上記付加重合性を有する液晶モノマーは、  
Makromol. Chem., Vol. 179, p 2 10  
73 (1978)、Eur. Polym. J., Vo  
l. 18, p 651 (1982) および Mol. Cry  
st. Liq. Cryst., Vol. 169, pp 1\*



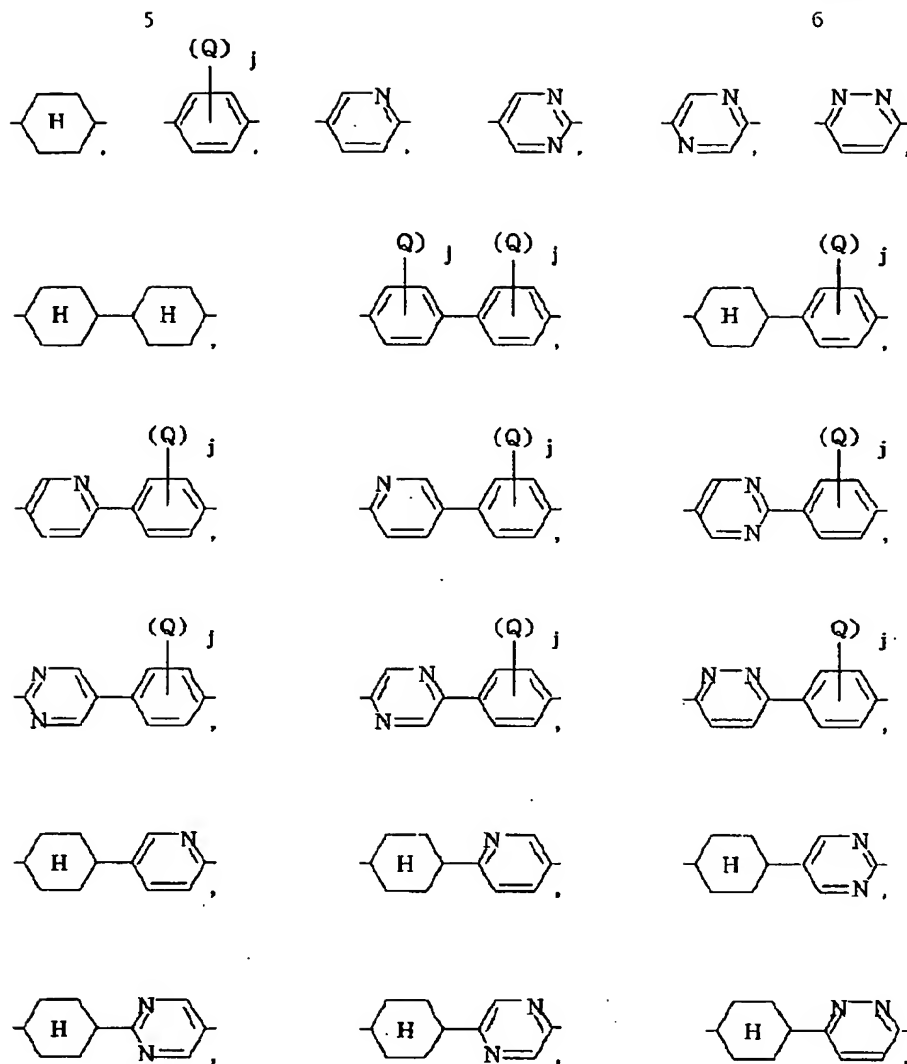
【R<sup>1</sup> は、水素原子またはメチル基を表わし、X および Y は、それぞれ単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R<sup>2</sup> は、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、フロロアルキル基、フロロアルコキシ基、シアノ基、ハロ

\* 67~192 (1989) 等に記載されている、例えば、ビフェニル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシルベンゼン系、アゾキシベンゼン系、アゾメチン系、フェニルピリミジン系、ビフェニルベンゾエート系、シクロヘキシルビフェニル系、ターフェニル系など各液晶分子に、適当なアルキルスベサを介してアクリル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが結合した構造を有するものである。その具体的なものとしては、下記一般式（1）で示されるものがあげられるが、本発明においては、これに限定されるものではない。

【0011】  
【化1】

ゲン原子または水素原子を表わし、Φ<sup>1</sup> および Φ<sup>2</sup> は、それぞれ下記の基を表わし

【0012】  
【化2】

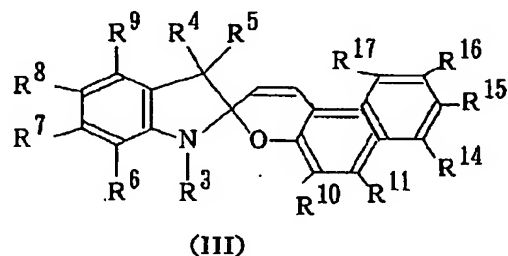
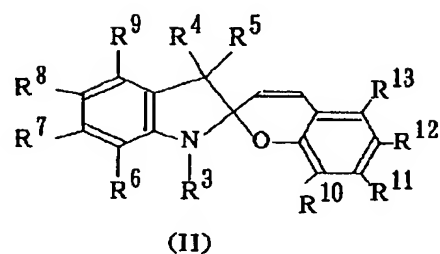


(但し、Qは、水素原子、フッ素原子、塩素原子または臭素原子を表わし、jは、0または1から4の整数を表わす。)、mは2から30の整数を表わす。]

【0013】また、重合可能なフォトクロミックモノマーとしては、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、フルギド誘導体またはジアリールエテン誘導体に、アクリル酸エステルやメタアクリル酸エステル等を結合させたものがあげられる。より具体的には、下記一般式(II)ないし一般式(VII)で示されるものがあげられるが、本発明においては、それに限定されるものではない。

【0014】

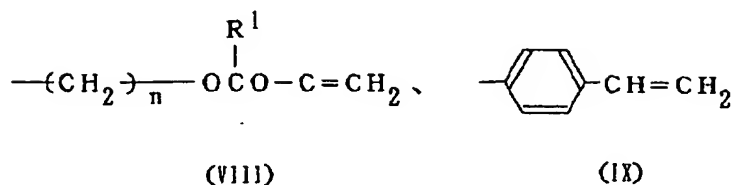
【化3】



7

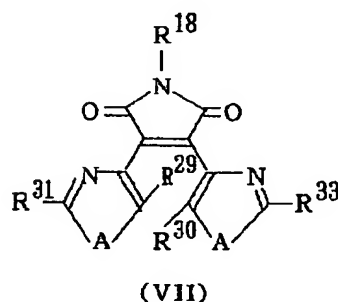
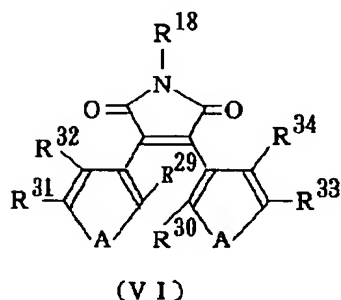
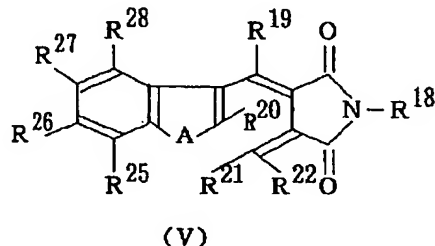
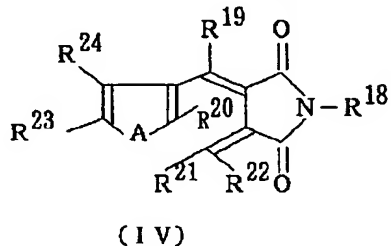
8

おける基を表す。(1)  $R^1$  が、下記の式 (VIII) または (IX) を示し、



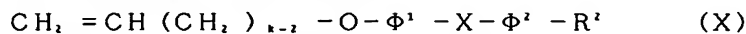
(但し、 $R^1$  は、水素原子またはメチル基を表わし、 $n$  は1ないし30の整数を表わす。)、 $R^1 \sim R^{17}$  は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(2)  $R^{18} \sim R^{19}$  の少なくとも1つが下記式で示される基を表わし、  
 $\text{---}(\text{CH}_2)_k\text{---}\text{OCO---CR}^1=\text{CH}_2$

※(ただし、 $R^1$  および  $n$  は上記と同意義を有する。) $R^{18} \sim R^{19}$  のそれ以外の基が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。)]  
 【0016】  
 【化5】



[式中、Aは、酸素原子、硫黄原子または $\text{N-R}^*$  (ただし、 $R^*$  はハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。)を表わし、 $R^{18}$  は、前記式 (VIII) または (IX) を示し、 $R^{19} \sim R^{19}$  は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。]

【0017】反応性ポリマーとしては、活性水素を有するシリコンポリマー、例えば、ポリ水素化メチルシロキサンが代表的なものとしてあげられる。上記反応性★



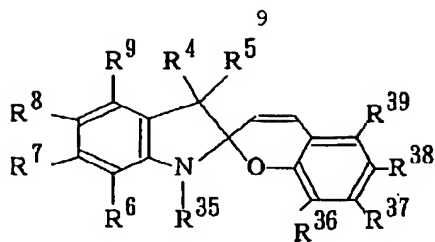
(式中、 $k$  は2から30の整数、 $R^1$ 、 $\Phi^1$ 、 $\Phi^2$  およびXは、それぞれ前記と同じ意味を有する。)

【0018】また、上記反応性ポリマーに付加反応させる反応性フォトクロミック化合物としては、下記一般式 (XI) ~ (XVI) で示されるものをあげることができる。

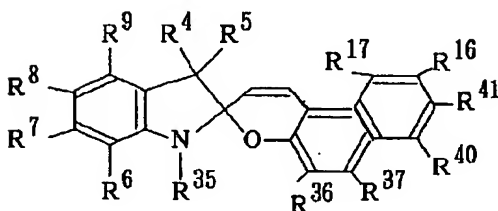
【0019】

★リマーに付加反応させる反応性液晶化合物としては、上記一般式 (I) で示されるアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルと類似の構造を有するが、アクリルまたはメタクリル基の代わりに不飽和二重結合含有脂肪族基を有するものが使用される。その具体的なものとしては、下記一般式 (X) に示すものがあげられるが、本発明においてはこれらのものに限定されるものではない。

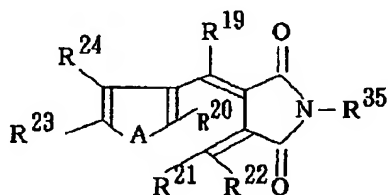
【化6】



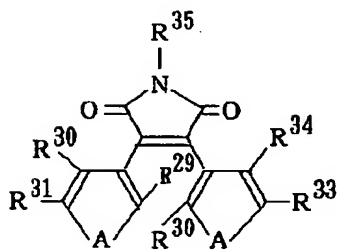
(XI)



(XII)



(XIII)



(XV)

〔式中、Aは、酸素原子、硫黄原子またはN-R<sup>\*</sup>（ただし、R<sup>\*</sup>はハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。）を表わし、R<sup>13</sup>は、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表わし、R<sup>13</sup>~R<sup>14</sup>は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。〕

【0022】次に、本発明の共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶の製造方法について説明する。フォトクロミック成分の導入に際しては種々の方法が採用できる。その一つとして、付加重合性を有した前記の液晶モノマーとフォトクロミックモノマーとを、通常のラジカル重合やイオン重合によって共重合する方法があげられる。さらに他の一つとして、反応性ポリマー、例えば、ポリ水素化メチルシロキサンに、前記反応性液晶化合物および反応性フォトクロミック化合物

10

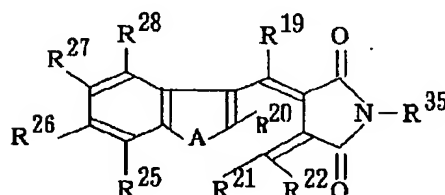
\*【0020】〔式中、R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>13</sup>~R<sup>14</sup>は、次の二つの場合における基を表す。(1) R<sup>13</sup>が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表わし、(但し、k=2~30)、R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>13</sup>~R<sup>14</sup>が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(2) R<sup>13</sup>~R<sup>14</sup>の少なくとも1つが下記式で示される基を表わし、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-CH=CH<sub>2</sub>（ただし、k=2~30）

R<sup>4</sup>~R<sup>9</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>13</sup>~R<sup>14</sup>のそれ以外の基が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。〕

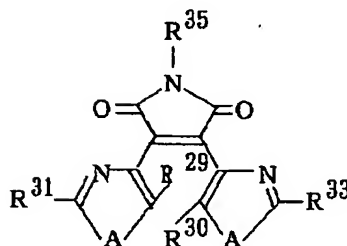
【0021】

〔化7〕

\*



(XIV)



(XVI)

をヘキサシクロロ白金(IV)酸六水和物などのプラチナ触媒を用いて付加反応させる方法があげられる。

【0023】本発明において、導入されるフォトクロミック成分は、モノマー単位で0.1~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、低分子量液晶を加えた最終的な高分子液晶組成物におけるフォトクロミック成分の含有量が、1~20重量%の範囲となるように調整される。フォトクロミック成分の割合が、0.1重量%よりも低くなると、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、また、50重量%よりも高くなると、液晶性が著しく低下し、光メモリー材料などとして用いるのセルの作製が困難になる。

【0024】また、上記高分子液晶の分子量（重量平均分子量）は、一般に1,000~100万の範囲から選択され、より好ましくは1,000~50,000の範

50

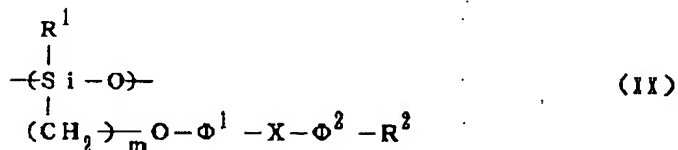
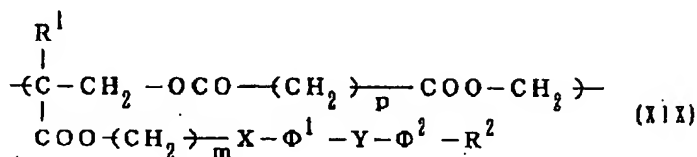
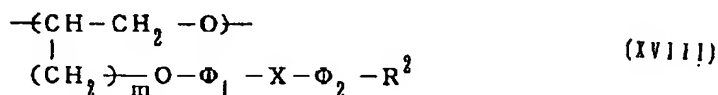
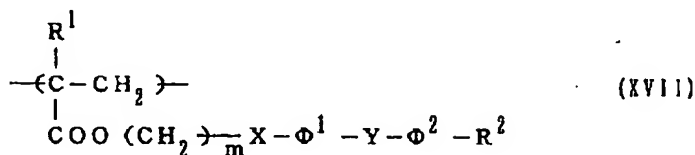
囲である。

【0025】次に、(2)の第2の光変調素子材料の場合について説明する。使用される側鎖型高分子液晶については、その構造が、Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 169, p167 (1989)などに開示されている。例えば、誘電率異方性が正のシアノビフェニル、シアノフェニルベンゾエート、シアノビフェニルベンゾエート、シアノフェニル(4-フェニルベンゾエート)あるいは、誘電率異方性が負のメトキシビフェニル、メトキシフェニルベンゾエート、メトキシ\*10

\*ビフェニルベンゾエート、メトキシフェニル(4-フェニルベンゾエート)構造を持ち、主鎖構造がポリアクリレート系、ポリメタクリル系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリシロキサン系のもの等が一般的なものとして使用可能である。その具体的なものとしては、下記一般式(XVII)~(XX)で示される単量体単位よりなるものをあげることができるが、これ等に限定されるものではない。

【0026】

【化8】



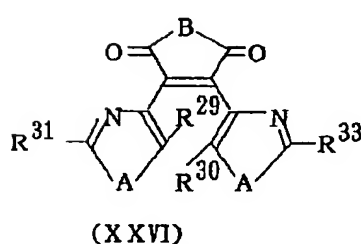
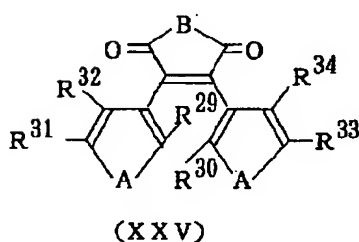
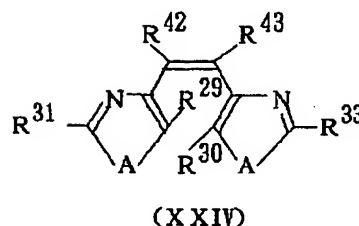
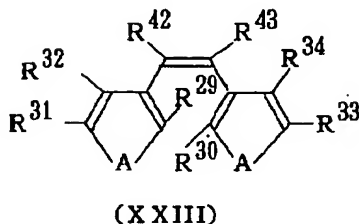
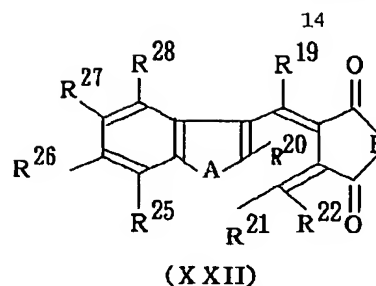
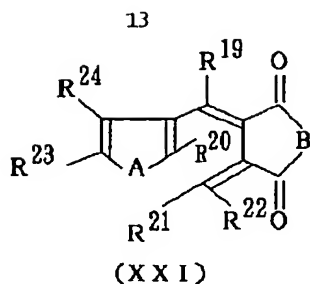
(式中、pは、1~20の整数を表わし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、X、Y、m、Φ<sup>1</sup>、Φ<sup>2</sup>およびQは、それぞれ前記と同じ意味を有する。)側鎖型高分子液晶の合成方法については、Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, p557 (1982)などに開示されている。

【0027】また、上記側鎖型高分子液晶に分散されるフォトクロミック化合物としては、G. H. Brown 著 "Photochromism" に記載されている種々化合物があげられる。たとえば、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、アゾベンゼン誘導体、フ

ルギド誘導体、ジアリールエテン誘導体、トリアリールメタン誘導体やインジゴ誘導体があげられる。特に、熱的な異性化を起こさないフォトンモードフォトクロミック化合物であるフルギド誘導体やジアリールエテン誘導体は、光メモリーとして使用した場合におけるメモリーの安定性向上の上からも好ましく使用される。使用されるフルギド誘導体およびジアリールエテン誘導体としては、例えば、下記一般式(XXI)~(XXVI)で示される化合物をあげることができる。

【0028】

【化9】



【0029】〔式中、Aは、酸素原子、硫黄原子またはN-R<sup>\*</sup>を表わし、Bは、酸素原子またはN-R<sup>\*</sup>を表わし、(ただし、R<sup>\*</sup>はハロゲン原子、水素原子、アルキル基または置換されてもよいフェニル基を表わす。)、R<sup>19</sup>~R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれハロゲン原子、水素原子、シアノ基、アルキル基または置換されてもよいフェニル基を表わす。〕上記の組成物中に含有されるフォトクロミック化合物の量は、目的とする諸物性によって種々変え得るが、側鎖型高分子液晶と低分子液晶の合計量に対して、0.1~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは1~20重量%の範囲である。上記の範囲より少ないと、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、さらに、上記の範囲より多いと液晶性が著しく低下し、光メモリー材料等のセルの作製が困難になる。

【0030】本発明の光変調素子は、上記の共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶、またはフォトクロミック化合物が分散された側鎖型高分子液晶と低分子液晶からなるが、これら光変調素子には、さらに、耐久性などの向上を目的としてヒンダードアミンやヒンダードフェノールに代表される酸

30 化防止剤などの各種耐候安定剤を添加してもよい。これらの耐候安定剤の添加量は、共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物および低分子液晶の合計重量に対して、0.01~5重量%の範囲が好ましい。

【0031】次に、本発明の光変調素子材料の配向処理について説明する。本発明における光変調素子材料は、低分子液晶を含む場合における配向処理と同様な方法が適用可能である。すなわち、PVAやポリイミド等の薄膜を施してラビング処理した公知の配向膜を用いる方法が適用可能である。その場合、側鎖型高分子液晶の配向は、側鎖型高分子液晶が液晶相を示す温度範囲でアニール処理したり、熔融点まで加熱した後に徐冷することによって、効果的に達成される。また、配向膜を使用せずに、高分子液晶膜を延伸処理などの外的応力によって配向させる高分子液晶特有の方法も好ましく適用可能である。

【0032】次に、本発明の光変調素子材料を用いた光変調素子の構成およびその作製方法について説明する。光変調素子は、少なくとも二枚の基板間に、本発明の上



記光変調素子材料よりなる高分子液晶膜を挟持した構造のものが好ましい。勿論、これら高分子液晶膜と基板との間に配向膜を設けてもよく、一方の基板上に光反射層を設けてよい。さらに、最表面の反射を防止するための反射防止膜や入射するレーザー光の効率を向上させる干渉層を設けてもよい。これら高分子液晶膜の厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の範囲である。また、配向膜を設ける場合、その膜厚は、 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここで使用可能な基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートやオレフィン系樹脂等があげられる。特に、透過光による読み出しを行う透過型の層構成を有するものにおいては、基板材料は透明であることが好ましい。

【0033】次に、代表的な光変調素子およびその作製方法を説明する。まず、基板上にスピンコート法、バーコート法やドクターブレード法などによって、配向膜材料を含む溶液を塗布、乾燥して配向膜を形成する。この配向膜を布や紙を用いて一方向に擦ってラビング処理する。次に、上記高分子液晶膜を形成するための原料、すなわち、(1)共有結合したフォトリソミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶、または(2)側鎖型高分子液晶とフォトリソミック化合物と低分子液晶を、適当な溶媒に溶解または加熱溶解して、上記配向膜の上に塗布し、所定の膜厚の高分子液晶膜よりなる液晶層を形成する。液晶層の上に配向膜を設けた他の一枚の基板を重ね、減圧下での圧着や加熱圧着を行って、セルを作製する。その際、ガラスや樹脂の微粒子やフィルム等のスペーサーを用いて、正確な膜厚を得ることも好ましい。最後に、所定の温度に加熱してアニール処理したり、あるいは徐冷することによって一軸方向に液晶を配向させる。一軸方向に配向したセルは透明であるが、複屈折性を持ち、偏光顕微鏡で観察するとクロスニコル下で回転角 $45^\circ$ ごとに暗および明状態が繰り返し現われたため、配向が確認できる。

【0034】次に、上記の光変調素子を用いて光変調を行う方法について説明する。光変調は、フォトリソミック成分またはフォトリソミック化合物の構造Aが吸収を有する波長： $\lambda_a$ の光と、構造Bが吸収を有する波長： $\lambda_b$ の光によって行われ、構造AおよびBが吸収を有しな

$$T_c = \sin^2 (\pi \Delta n d / \lambda) \quad (1)$$

また、二枚の偏光板の配置がバラレルニコルの場合の透

$$T_p = \cos^2 (\pi \Delta n d / \lambda) \quad (2)$$

【0037】即ち、クロスニコル下では、 $\Delta n d / \lambda = 0, 1, 2, \dots$ の場合に透過率が最大になり、 $\Delta n d / \lambda = 1/2, 3/2, \dots$ の場合に透過率が最小になる。また、バラレルニコル下では、 $\Delta n d / \lambda = 1/2, 3/2, \dots$ の場合に透過率が最大になり、 $\Delta n d / \lambda = 0, 1, 2, \dots$ の場合に透過率が最小になる。したがって、適当な光路差 $\Delta n d$ を選べば、変調

\*い波長： $\lambda$ の直線偏光を変調する。すなわち、この直線偏光がセルを透過またはセルで反射された後検光子を透過するが、光の強度が変調される。本発明の光変調素子材料を用いた素子の光変調方法およびその構成について、透過型の場合を主として説明する。本発明の光変調素子は、偏光面が直行あるいは平行になるように配置された一対の偏光板の間に配置することによって光変調を行うことができる。その場合高分子液晶の配向方向が偏光子の偏光面と $30\sim 60^\circ$ の範囲、より好ましくは $45^\circ$ の角度で配置されることで、良好な光変調が行われる。変調光の光源として偏光したレーザーを用いる場合は、検光子だけでよい。その場合も、高分子液晶膜を配向方向がレーザー偏光面と $30^\circ\sim 60^\circ$ の範囲、より好ましくは $45^\circ$ の角度で配置することによって、良好な光変調が行われる。透過型の他に、反射型の読み出しも可能であり、この場合は、セル面の片側に偏光子および検光子の両方を、その偏光面が直行あるいは平行になるように配置する以外は、透過型と同様に実行すればよい。

【0035】本発明の光変調の原理は定かではないが、以下のように想定される。それを光メモリーの読み出しについて示す図1を参照して説明する。図1中、実線および点線は、それぞれ二枚の偏光板の配置がクロスニコル（あるいはバラレルニコル）の場合の透過率 $T_c$ （あるいは $T_p$ ）の光異性化前後の波長依存性を示したものである。実線は、光異性化前のものであり、点線は、光異性化後のものである。

【0036】屈折率異方性（ $\Delta n$ ）を持つ複屈折媒体中に直線偏光 $\lambda$ が入射すると、正常光と異常光の光路差により、光は、その偏光方向が螺旋を巻くように伝搬する。その際、入射光の偏光方向と屈折率の異方性 $\Delta n$ の方向が $45^\circ$ の角度をとる場合には、正常光と異常光の強度は等しくなる。屈折率異方性 $\Delta n$ を持つ媒体の厚さを $d$ とし、この媒体を二枚の偏光板で挟み、入射側の偏光板の偏光方向と $\Delta n$ の方向が $45^\circ$ の角度をとる場合を想定する。このとき $\Delta n d$ が光路差に相当する。一枚目の偏光板の透過光強度を1とすると、二枚の偏光板の配置がクロスニコルの場合の透過率 $T_c$ は、(1)式で与えられる。

\*透過率 $T_p$ は(2)式で与えられる。

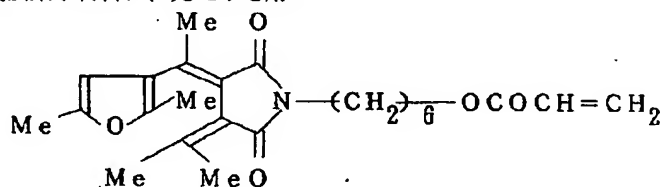
光の初期の透過率を最大または最小に設定することができる。光変調素子材料としてフォトリソミック成分またはフォトリソミック化合物を少くとも1種類以上含んだ側鎖型高分子液晶を一軸配向して用いた場合、波長 $\lambda_a$ の光を照射した部分は、フォトリソミック成分またはフォトリソミック化合物の光異性化により液晶の配向状態が変化するために $\Delta n$ が減少し、透過率の最大または最

17

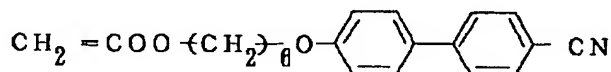
小を示す波長が変化する(図1参照)。

【0038】すなわち、初期状態における透過率が最大となるような膜厚 $d$ を設定した場合は、波長 $\lambda_c$ の光を照射した部分の透過率が減少し、一方初期状態における透過率が最小となるように膜厚 $d$ を設定した場合は、波長 $\lambda_c$ の光を照射した部分の透過率が増加するため、波長 $\lambda_c$ の光の透過率を変調することができ、中間調表現も可能になる。また、波長 $\lambda_c$ の光照射を行うことにより、初期状態に戻ることができる。この説明の中で初期状態が透過率最大あるいは最小の場合を例にして説明したが、光異性化前後で透過光の変化が観測されるならば、初期状態はこれに限定されるものではない。

【0039】本発明の光変調素子材料は、光だけを用い\*



構造式 (A)



構造式 (B)

(式中、Meはメチル基を表わす。)メタノールを用いて再沈澱精製を行い、高分子液晶1.8gを淡黄色の固体として得た。その組成は、MNR分析の結果、仕込み時の組成とはほぼ同じであることが確認された。この高分子液晶の重量平均分子量は、約2万であり、液晶相を示す温度範囲は、33~106℃であった。

【0041】セルの作製を次のようにして行った。まず、2枚のガラス基板上に、8重量%PVA水溶液をスピンコートして、綿でラビング処理し、次に片方のガラス基板上に高分子液晶に対し、20重量%となるようにネマチック液晶(E44、メルク社製)を加えた混合物の40重量%テトラヒドロフラン溶液を、バーコーターにより塗布した。乾燥した後、10μmの樹脂スペーサーを散布したもう一方のガラス基板を重ね、120℃まで昇温し、圧着した。セルは圧着後、90℃で30分アニール処理して一軸配向させた。得られたセルの構成を図2に示す。図中、1は透明基板、2はPVAラビング膜、3は一軸配向させた高分子液晶、4はスペーサーである。この様にして作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。図3に紫外線照射前後の吸収スペクトル

18

\* 光変調が可能であり、光演算素子、光メモリーなどに応用可能な有用なものである。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

下記構造式(A)で示される重合性フルギド化合物0.1gと、構造式(B)で示される液晶単モノマー1.9gをテトラヒドロフランを溶媒とし、アゾイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として使用して共重合させた。

【化10】

変化を示すが、紫外線( $\lambda = 365\text{nm}$ )の照射により $\lambda = 520\text{nm}$ に最大吸収を示し、吸収端は630nmであった。図4に示すように、クロスニコル下で配向方向を偏光面と45°の角度で設置した。素子に垂直に光を入射させた場合の紫外線照射前後の透過スペクトル変化を図5に示す(測定温度25℃)。フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大15%程度の透過光の変化が発現した。

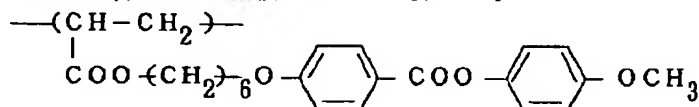
【0042】比較例1

実施例1で用いたフルギドを共重合した高分子液晶だけを用いて、実施例1と同様にセルを作製した。作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下において、フルギドの吸収に関係しない波長領域での透過光の変化を測定したところ、変化量は最大で10%程度であった。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、 $\lambda_c$ (780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

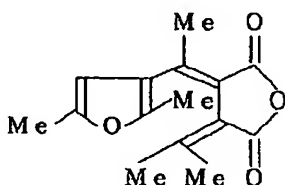
【0043】実施例2

側鎖型高分子液晶として、下記構造式(C)で示され単量体単位よりなるものを使用した。この高分子液晶の重

量平均分子量は約2万であり、液晶相を示す温度範囲は35～122℃であった。この側鎖型高分子液晶に、下記構造式(D)で示されるフルギドを7重量%およびネマチック液晶(E44、メルク社製)を10重量%加えた混合物の40重量%THF溶液を、バーコーターにより塗布し、実施例1と同様にして乾燥した後、10μmの樹脂スペーサーを散布したもう一方のガラス基板を重\*



構造式 (C)



構造式 (D)

(式中、Meはメチル基を表わす。)このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下で紫外線照射前後の透過光強度を測定したところ、フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大23%程度の透過光の変化が発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、λ<sub>c</sub>(780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

## 【0045】比較例2

高分子液晶として、実施例2と同様に構造式(C)で示されるものを使用した。この高分子液晶に、構造式(D)で示されるフルギドを7重量部混合し、実施例1と同様にセルを作製した。作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下で紫外線照射前後の透過光強度の変化を測定したところ、フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大で12%程度の変化が発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、λ<sub>c</sub>(780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

## 【0046】

【発明の効果】本発明の光変調素子材料は、上記のよう

\*ね、圧着した。圧着後、セルは90℃で30分間アニール処理して一軸配向させた。この様にして作製されたセルは透明であり、良好な配向を示しており、偏光顕微鏡で観察するとクロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。

【0044】

【化11】

に、少なくともフォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物を含有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶を組み合わせたものであるから、これを用いた複合膜は、耐久性、安定性に優れ、非破壊的読み出しが可能であり、かつ広い温度範囲で大きな変調効果を生じる。したがって、光-光変調やフォントモードの高密度記録が可能であり、光演算素子、光センサー、光ディスク、光メモ리카ード等に应用可能な有用なものである。

## 30 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光変調素子材料を使用した場合の読み出し方法の原理を説明するグラフである。

【図2】 本発明の光変調素子材料を使用した光変調素子の模式的断面図である。

【図3】 実施例1の光変調素子材料について、紫外線照射を行なった場合の照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

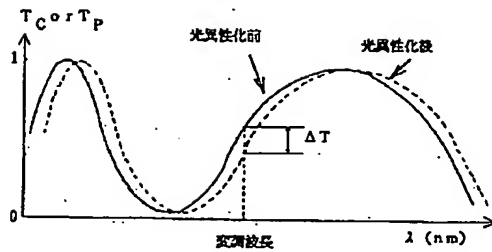
【図4】 光変調素子の光学系の概略図である。

40 【図5】 実施例1の光変調素子材料について、クロスニコル下で配向方向を偏光面と45°の角度で設置した場合における紫外線照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

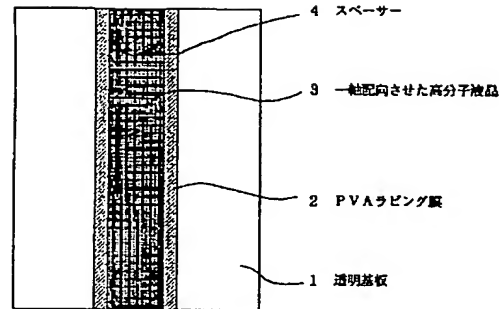
## 【符号の説明】

1…透明基板、2…PVAラビング膜、3…一軸配向させた高分子液晶、4…スペーサー、5…セル、6および7…偏光板。

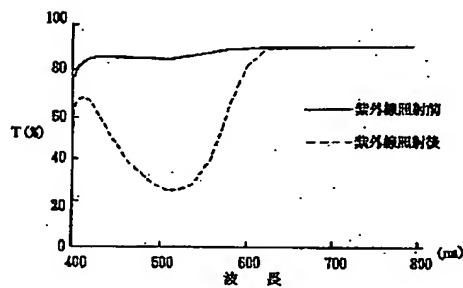
【図1】



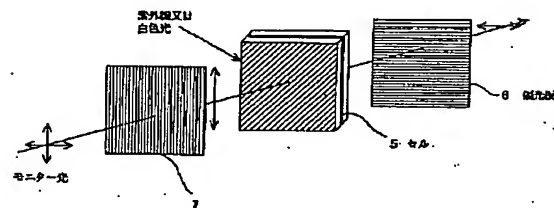
【図2】



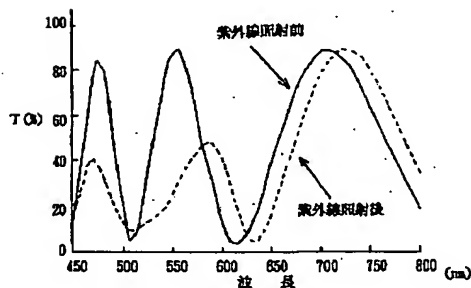
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月4日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】光変調素子材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 側鎖に共有結合したフォトクロミック成

分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶の少なくとも二成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする光変調素子材料。

【請求項2】 側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および低分子液晶の少なくとも三成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする光変調素子材料。

【請求項3】 低分子液晶の含有量が5～40重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の光変調素子材料。

【請求項4】 フォトクロミック化合物またはフォトクロミック成分の含有量が0.1～20重量%であることを特徴とする請求項1および2に記載の光変調素子材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光メモリー等に応用可能な新規な光変調素子材料に関し、さらに詳しくは、フォトクロミック化合物を用いた安定で高密度な光演算素子或いは光メモリー等に応用可能な光変調素子材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、フォトクロミック材料を光メモリーや光変調素子として応用することが提案されている。しかしながら、その実用化には、材料の化学的安定性の向上、非破壊読み出し性や、変調光による変調感度の低下などの問題があった。これらの解決方法の一つとして、液晶との複合化技術などが特開平1-251344号公報、同2-190827号公報あるいは同1-246538号公報等に開示されている。これらの技術では、フォトクロミック化合物の構造変化を液晶に伝達するか、または増幅することによって、液晶の光学特性の変化として利用するというものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記開示技術における課題の解決方法においても、未だ変調感度や記録感度が小さいために、実用上の使用が困難である。特に液晶材料と組み合わせた方法においては、時間の経過と共に液晶が流動し、記録が不明確になり、さらに記録の熱安定性および繰り返し耐久性などに問題があった。このように、従来のフォトクロミック化合物を用いた光変調素子や光メモリー材料では、未だ多くの解決すべき問題点があり、実用化はなされていない。本発明は、従来の技術的課題であった耐久性、安定性、非破壊的な読み出し性等に優れ、かつ大きな変調効果を持った光-光変調素子を得るための材料を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討を重ねた結果、一軸方向に配向処理された側鎖型高分子液晶中において、フォトクロミック反応によって誘起される高分子液晶媒体の屈折率異方性の変化により、フォトクロミック化合物が吸収を持たない波長域の光が変調されることを見出した。そしてまた、高分子液晶媒体に低分子液晶を加えることにより、高分子液晶媒体の諸特性が変化して、高分子液晶単独の場合よりも大きな変調効果を示すこと、また、作動温度範囲が拡大することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】本発明の光変調素子の一つは、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液

晶および低分子液晶の少なくとも二成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする。本発明の光変調素子材料の他の一つは、側鎖型高分子液晶、フォトクロミック化合物および低分子液晶の少なくとも三成分からなり、高分子液晶組成物が一軸方向に配向処理されたことを特徴とする。

【0006】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光変調素子に使用される光変調材料は、少なくとも側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物を必須成分として構成されるが、その構成は、(1)第1の光変調素子材料の場合は、側鎖に共有結合でフォトクロミック化合物が結合したものが使用され、(2)第2の光変調素子材料の場合には、側鎖型高分子液晶中にフォトクロミック化合物が分散されたものが使用される。

【0007】本発明において、上記(1)および(2)の場合、フォトクロミック反応によって誘起される屈折率異方性の変化の増大、応答速度の高速化あるいは作動温度範囲を拡大する目的で、低分子液晶を混合する。ここで述べる低分子液晶としては、通常知られているネマチック液晶であって、単一組成のもの、あるいは液晶組成物のいずれであってもよい。

【0008】低分子液晶の混合量は、フォトクロミック成分を含有する側鎖型高分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物との混合物に対して、1～80重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは5～40重量%の範囲である。低分子液晶の含有量が1重量%よりも少ないと、低分子液晶を混合した効果が殆ど現われず、また80重量%よりも多いと、膜を形成することができなくなる。ここで、側鎖型高分子液晶とは、液晶性を示すメソゲン分子を所定のアルキルスベアを介して側鎖にペンダントに有する高分子であり、低分子液晶と同様にネマチック相、スメクチック相或いはコレステリック相等の種々液晶相を形成するものである。その構造は、Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 169, p167 (1989)等に開示されている。

【0009】先ず、(1)の第1の光変調素子材料の場合について説明する。本発明において、側鎖に共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶としては、付加重合性を有する液晶モノマーとフォトクロミックモノマーとの共重合体、および反応性シリコンなどの反応性ポリマーに不飽和二重結合を有する液晶化合物(以下、「反応性液晶化合物」という。)と二重結合を有するフォトクロミック化合物(以下、「反応性フォトクロミック化合物」という。)を付加反応させることにより得られる重合体があげられる。

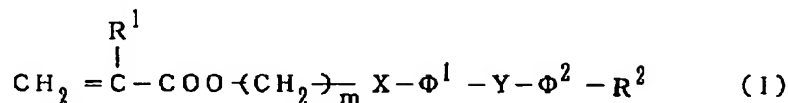
【0010】上記付加重合性を有する液晶モノマーは、Makromol. Chem., Vol. 179, p273 (1978)、Eur. Polym. J., Vol. 18, p651 (1982)およびMol. Cry

st. Liq. Cryst., Vol. 169, pp 167~192 (1989) 等に記載されている、例えば、ビフェニル系、フェニルベンゾエート系、シクロヘキシルベンゼン系、アゾキシベンゼン系、アゾメチン系、フェニルピリミジン系、ビフェニルベンゾエート系、シクロヘキシルビフェニル系、ターフェニル系など各液晶分子に、適当なアルキルスぺーサを介してアクリ\*

\*ル酸エステルもしくはメタクリル酸エステルが結合した構造を有するものである。その具体的なものとしては、下記一般式(1)で示されるものがあげられるが、本発明においては、これに限定されるものではない。

【0011】

【化1】

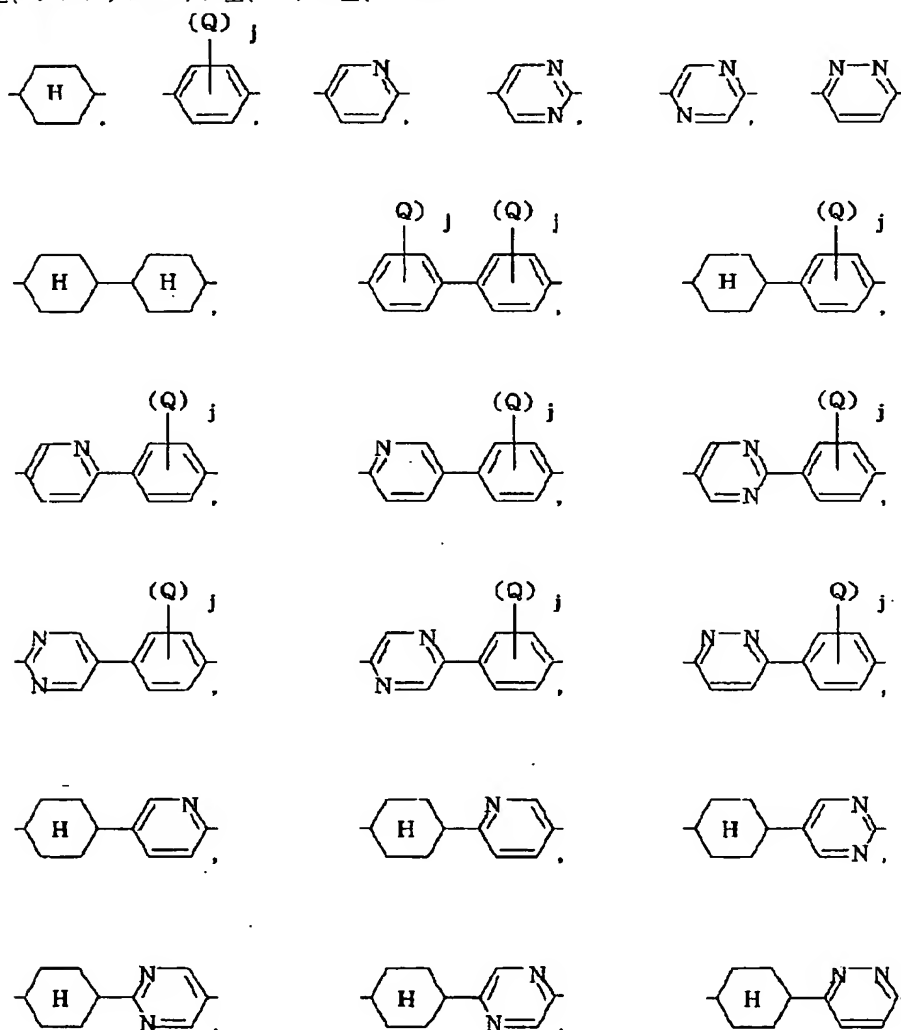


[R<sup>1</sup> は、水素原子またはメチル基を表わし、XおよびYは、それぞれ単結合、-O-、-COO-、-OCO-、-CH=N-または-N=CH-を表わし、R<sup>2</sup> は、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシ基、フロロアルキル基、フロロアルコキシ基、シアノ基、ハロ※

※ゲン原子または水素原子を表わし、Φ<sup>1</sup> およびΦ<sup>2</sup> は、それぞれ下記の基を表わし

【0012】

【化2】



(但し、Qは、水素原子、フッ素原子、塩素原子または臭素原子を表わし、jは、0または1から4の整数を表

わす。)、mは1から30の整数を表わす。]

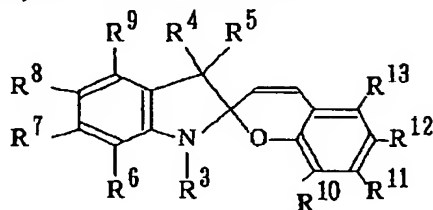
【0013】また、重合可能なフォトリソミックモノマ

一としては、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、フルギド誘導体またはジアリールエテン誘導体に、アクリル酸エステルやメタアクリル酸エステル等を結合させたものがあげられる。より具体的には、下記一般式 (II) ないし一般式 (VII) で示されるものがあげら\*

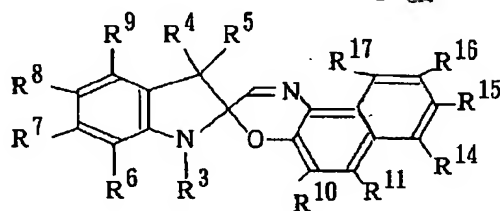
＊れるが、本発明においては、それに限定されるものではない。

【0014】

【化3】



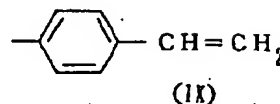
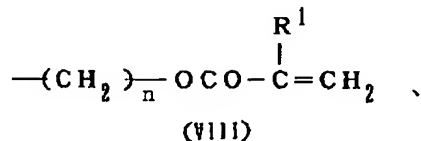
(II)



(III)

【0015】【式中、 $R^3 \sim R^{17}$ は、次の二つの場合における基を表す。(1)  $R^3$  が、下記の式 (VIII) または (IX) を示し、

※【化4】

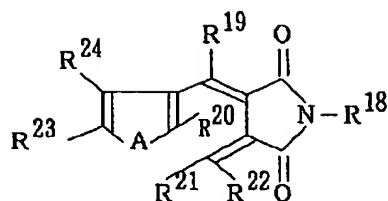


(但し、 $R^1$  は、水素原子またはメチル基を表わし、 $n$  は1ないし30の整数を表わす。)、 $R^4 \sim R^{17}$ は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(2)  $R^{10} \sim R^{17}$ の少なくとも1つが下記式で示される基を表わし、  
 $-(CH_2)_n-OCO-CR^1=CH_2$

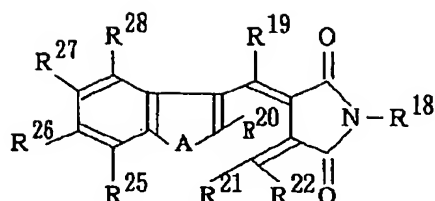
(ただし、 $R^1$  および  $n$  は上記と同意義を有する。)  $R^3 \sim R^{17}$ のそれ以外の基が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。)]

【0016】

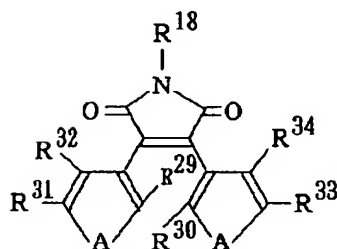
【化5】



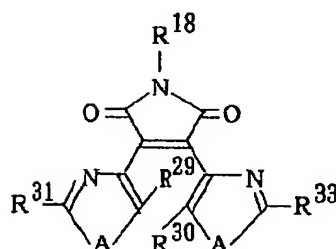
(IV)



(V)



(VI)

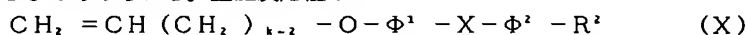


(VII)

〔式中、Aは、酸素原子、硫黄原子またはN-R<sup>\*</sup>（ただし、R<sup>\*</sup>はハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。）を表わし、R<sup>18</sup>は、前記式（VIII）または（IX）を示し、R<sup>19</sup>～R<sup>34</sup>は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。〕

【0017】反応性ポリマーとしては、活性水素を有するシリコンポリマー、例えば、ポリ水素化メチルシロキサンが代表的なものとしてあげられる。上記反応性ポ\*

\* リマーに付加反応させる反応性液晶化合物としては、上記一般式（I）で示されるアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルと類似の構造を有するが、アクリルまたはメタクリル基の代わりに不飽和二重結合含有脂肪族基を有するものが使用される。その具体的なものとしては、下記一般式（X）に示すものがあげられるが、本発明においてはこれらのものに限定されるものではない。

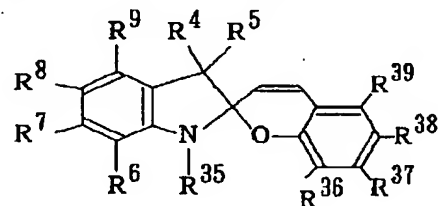


（式中、kは2から30の整数、R<sup>2</sup>、Φ<sup>1</sup>、Φ<sup>2</sup>およびXは、それぞれ前記と同じ意味を有する。）

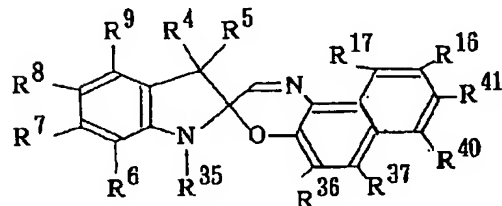
【0018】また、上記反応性ポリマーに付加反応させる反応性フォトクロミック化合物としては、下記一般式（XI）～（XVI）で示されるものをあげることができる。

【0019】

〔化6〕



(XI)



(XII)

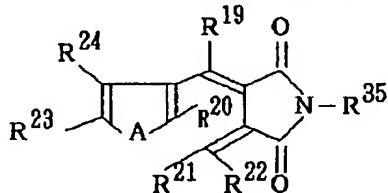
【0020】〔式中、R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>33</sup>～R<sup>41</sup>は、次の二つの場合における基を表す。（1）R<sup>33</sup>が、-(CH<sub>2</sub>)<sub>k-2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>を表わし、（但し、k=2～30）、R<sup>4</sup>～R<sup>9</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>36</sup>～R<sup>41</sup>が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル



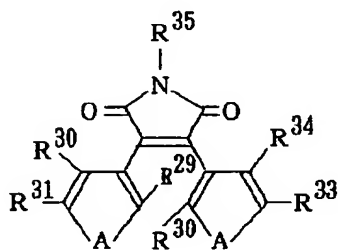
基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わすか、または(2)  $R^{16} \sim R^{17}$  および  $R^{18} \sim R^{19}$  の少なくとも1つが下記式で示される基を表わし、

$-(CH_2)_k-$ ,  $-CH=CH_2$  (ただし、 $k=2 \sim 3$ )

$R^4 \sim R^9$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{20} \sim R^{21}$  のそれ以外の基 \*



(XIII)



(XV)

[式中、Aは、酸素原子、硫黄原子または $N-R^*$  (ただし、 $R^*$  はハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。)を表わし、 $R^{22}$ は、 $-(CH_2)_k-$ ,  $-CH=CH_2$  を表わし、 $R^{20} \sim R^{21}$ は、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、またはフェニル基を表わす。]

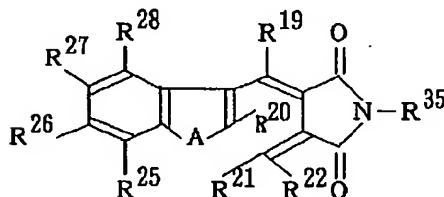
【0022】次に、本発明の共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶の製造方法について説明する。フォトクロミック成分の導入に際しては種々の方法が採用できる。その一つとして、付加重合性を有した前記の液晶モノマーとフォトクロミックモノマーとを、通常のラジカル重合やイオン重合によって共重合する方法があげられる。さらに他の一つとして、反応性ポリマー、例えば、ポリ水素化メチルシロキサンに、前記反応性液晶化合物および反応性フォトクロミック化合物をヘキサシクロロ白金(IV)酸六水和物などのプラチナ触媒を用いて付加反応させる方法があげられる。

【0023】本発明において、導入されるフォトクロミック成分は、モノマー単位で0.1~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは、低分子量液晶を加えた最終的な高分子液晶組成物におけるフォトクロミック成分の含有量が、1~20重量%の範囲となるように調整される。フォトクロミック成分の割合が、0.1重量%よりも低くなると、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、また、50重量%よりも高くなる

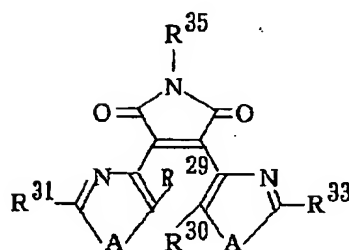
\*が、それぞれハロゲン原子、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基またはアルキル置換されていてもよいアミノ基を表わす。)]

【0021】

【化7】



(XIV)



(XVI)

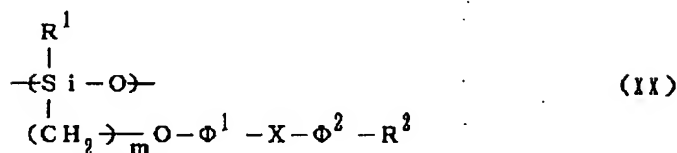
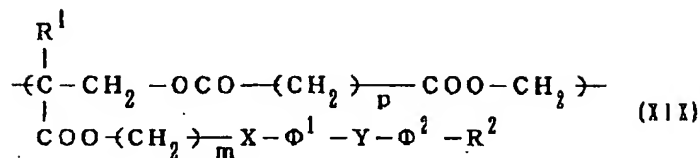
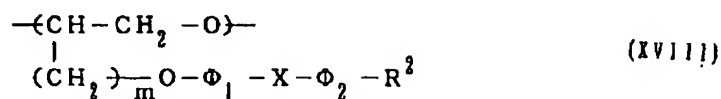
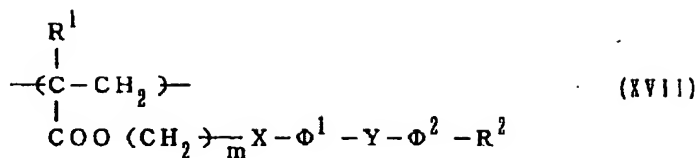
と、液晶性が著しく低下し、光メモリー材料などとして用いるのセルの作製が困難になる。

【0024】また、上記高分子液晶の分子量(重量平均分子量)は、一般に1,000~100万の範囲から選択され、より好ましくは1,000~50,000の範囲である。

【0025】次に、(2)の第2の光変調素子材料の場合について説明する。使用される側鎖型高分子液晶については、その構造が、Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 169, p167 (1989)などに開示されている。例えば、誘電率異方性が正のシアノビフェニル、シアノフェニルベンゾエート、シアノビフェニルベンゾエート、シアノフェニル(4-フェニルベンゾエート)あるいは、誘電率異方性が負のメトキシビフェニル、メトキシフェニルベンゾエート、メトキシビフェニルベンゾエート、メトキシフェニル(4-フェニルベンゾエート)構造を持ち、主鎖構造がポリアクリレート系、ポリメタクリル系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリシロキサン系のもの等が一般的なものとして使用可能である。その具体的なものとしては、下記一般式(XVII)~(XX)で示される単量体単位よりなるものをあげることができるが、これ等に限定されるものではない。

【0026】

【化8】



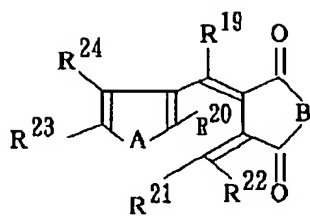
(式中、pは、1～20の整数を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ 、 $\Phi^1$ 、 $\Phi^2$ および $Q$ は、それぞれ前記と同じ意味を有する。)側鎖型高分子液晶の合成方法については、Makromol. Chem., Rapid Commun., 3, p557 (1982)などに開示されている。

【0027】また、上記側鎖型高分子液晶に分散されるフォトクロミック化合物としては、G. H. Brown 著 "Photochromism" に記載されている種々化合物があげられる。たとえば、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、アゾベンゼン誘導体、フルギド誘導体、ジアリールエテン誘導体、トリアリール

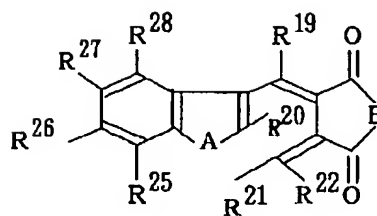
メタン誘導体やインジゴ誘導体があげられる。特に、熱的な異性化を起こさない光子モードフォトクロミック化合物であるフルギド誘導体やジアリールエテン誘導体は、光メモリーとして使用した場合におけるメモリーの安定性向上の上からも好ましく使用される。使用されるフルギド誘導体およびジアリールエテン誘導体としては、例えば、下記一般式で(XXI)～(XXVI)で示される化合物をあげることができる。

【0028】

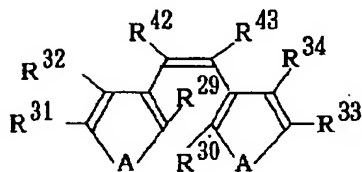
〔化9〕



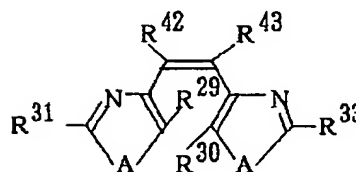
(XXI)



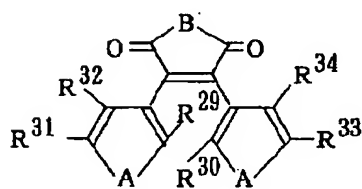
(XXII)



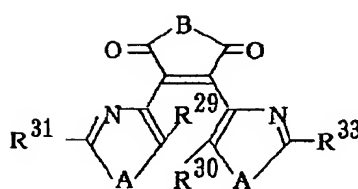
(XXIII)



(XXIV)



(XXV)



(XXVI)

【0029】〔式中、Aは、酸素原子、硫黄原子またはN-R<sup>\*</sup>を表わし、Bは、酸素原子またはN-R<sup>\*</sup>を表わし、(ただし、R<sup>\*</sup>はハロゲン原子、水素原子、アルキル基または置換されてもよいフェニル基を表わす。)、R<sup>19</sup>~R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>およびR<sup>26</sup>は、それぞれハロゲン原子、水素原子、シアノ基、アルキル基または置換されてもよいフェニル基を表わす。〕上記の組成物中に含有されるフォトクロミック化合物の量は、目的とする諸物性によって種々変え得るが、側鎖型高分子液晶と低分子液晶の合計量に対して、0.1~50重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは1~20重量%の範囲である。上記の範囲より少ないと、目的とする光異性化に伴う物性変化を得ることができず、さらに、上記の範囲より多いと液晶性が著しく低下し、光メモリー材料等のセルの作製が困難になる。

【0030】本発明の光変調素子は、上記の共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶、またはフォトクロミック化合物が分散された側鎖型高分子液晶と低分子液晶からなるが、これら光変調素子には、さらに、耐久性などの向上を目的としてヒンダードアミンやヒンダードフェノールに代表される酸

化防止剤などの各種耐候安定剤を添加してもよい。これらの耐候安定剤の添加量は、共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶、または側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物および低分子液晶の合計重量に対して、0.01~5重量%の範囲が好ましい。

【0031】次に、本発明の光変調素子材料の配向処理について説明する。本発明における光変調素子材料は、低分子液晶を含む場合における配向処理と同様な方法が適用可能である。すなわち、PVAやポリイミド等の薄膜を施してラビング処理した公知の配向膜を用いる方法が適用可能である。その場合、側鎖型高分子液晶の配向は、側鎖型高分子液晶が液晶相を示す温度範囲でアニール処理したり、熔融点まで加熱した後に徐冷することによって、効果的に達成される。また、配向膜を使用せずに、高分子液晶膜を延伸処理などの外的応力によって配向させる高分子液晶特有の方法も好ましく適用可能である。

【0032】次に、本発明の光変調素子材料を用いた光変調素子の構成およびその作製方法について説明する。光変調素子は、少なくとも二枚の基板間に、本発明の上

記光変調素子材料よりなる高分子液晶膜を挟持した構造のものが好ましい。勿論、これら高分子液晶膜と基板との間に配向膜を設けてもよく、一方の基板上に光反射層を設けてよい。さらに、最表面の反射を防止するための反射防止膜や入射するレーザー光の効率を向上させる干渉層を設けてもよい。これら高分子液晶膜の厚みは、 $0.1\mu\text{m}\sim50\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim20\mu\text{m}$ の範囲である。また、配向膜を設ける場合、その膜厚は、 $0.001\mu\text{m}\sim10\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。ここで使用可能な基板材料としては、ガラス、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートやオレフィン系樹脂等があげられる。特に、透過光による読み出しを行う透過型の層構成を有するものにおいては、基板材料は透明であることが好ましい。

【0033】次に、代表的な光変調素子およびその作製方法を説明する。まず、基板上にスピンコート法、バーコート法やドクターブレード法などによって、配向膜材料を含む溶液を塗布、乾燥して配向膜を形成する。この配向膜を布や紙を用いて一方向に擦ってラビング処理する。次に、上記高分子液晶膜を形成するための原料、すなわち、(1)共有結合したフォトクロミック成分を有する側鎖型高分子液晶および低分子液晶、または(2)側鎖型高分子液晶とフォトクロミック化合物と低分子液晶を、適当な溶媒に溶解または加熱溶解して、上記配向膜の上に塗布し、所定の膜厚の高分子液晶膜よりなる液晶層を形成する。液晶層の上に配向膜を設けた他の一枚の基板を重ね、減圧下での圧着や加熱圧着を行って、セルを作製する。その際、ガラスや樹脂の微粒子やフィルム等のスペーサーを用いて、正確な膜厚を得ることも好ましい。最後に、所定の温度に加熱してアニール処理したり、あるいは徐冷することによって一軸方向に液晶を配向させる。一軸方向に配向したセルは透明であるが、複屈折性を持ち、偏光顕微鏡で観察するとクロスニコル下で回転角 $45^\circ$ ごとに暗および明状態が繰り返し現われるため、配向が確認できる。

【0034】次に、上記の光変調素子を用いて光変調を行う方法について説明する。光変調は、フォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物の構造Aが吸収を有する波長： $\lambda_a$ の光と、構造Bが吸収を有する波長： $\lambda_b$ の光によって行われ、構造AおよびBが吸収を有しな\*

$$T_c = \sin^2(\pi \Delta n d / \lambda)$$

また、二枚の偏光板の配置がバラレルニコルの場合の透※

$$T_p = \cos^2(\pi \Delta n d / \lambda)$$

【0037】即ち、クロスニコル下では、 $\Delta n d / \lambda = 0, 1, 2, \dots$ の場合に透過率が最小になり、 $\Delta n d / \lambda = 1/2, 3/2, \dots$ の場合に透過率が最大になる。また、バラレルニコル下では、 $\Delta n d / \lambda = 1/2, 3/2, \dots$ の場合に透過率が最小になり、 $\Delta n d / \lambda = 0, 1, 2, \dots$ の場合に透過率が最大になる。したがって、適当な光路差 $\Delta n d$ を選べば、変調

\*い波長： $\lambda$ の直線偏光を変調する。すなわち、この直線偏光がセルを透過またはセルで反射された後検光子を透過するが、光の強度が変調される。本発明の光変調素子材料を用いた素子の光変調方法およびその構成について、透過型の場合を主として説明する。本発明の光変調素子は、偏光面が直行あるいは平行になるように配置された一対の偏光板の間に配置することによって光変調を行うことができる。その場合高分子液晶の配向方向が偏光子の偏光面と $30\sim60^\circ$ の範囲、より好ましくは $45^\circ$ の角度で配置されることで、良好な光変調が行われる。変調光の光源として偏光したレーザーを用いる場合は、検光子だけでよい。その場合も、高分子液晶膜を配向方向がレーザー偏光面と $30^\circ\sim60^\circ$ の範囲、より好ましくは $45^\circ$ の角度で配置することによって、良好な光変調が行われる。透過型の他に、反射型の読み出しも可能であり、この場合は、セル面の片側に偏光子および検光子の両方を、その偏光面が直行あるいは平行になるように配置する以外は、透過型と同様に実行すればよい。

【0035】本発明の光変調の原理は定かではないが、以下のように想定される。それを光メモリーの読み出しについて示す図1を参照して説明する。図1中、実線および点線は、それぞれ二枚の偏光板の配置がクロスニコル（あるいはバラレルニコル）の場合の透過率 $T_c$ （あるいは $T_p$ ）の光異性化前後の波長依存性を示したものである。実線は、光異性化前のものであり、点線は、光異性化後のものである。

【0036】屈折率異方性( $\Delta n$ )を持つ複屈折媒体中に直線偏光 $\lambda$ が入射すると、正常光と異常光の光路差により、光は、その偏光方向が螺旋を巻くように伝搬する。その際、入射光の偏光方向と屈折率の異方性 $\Delta n$ の方向が $45^\circ$ の角度をとる場合には、正常光と異常光の強度は等しくなる。屈折率異方性 $\Delta n$ を持つ媒体の厚さを $d$ とし、この媒体を二枚の偏光板で挟み、入射側の偏光板の偏光方向と $\Delta n$ の方向が $45^\circ$ の角度をとる場合を想定する。このとき $\Delta n d$ が光路差に相当する。一枚目の偏光板の透過光強度を1とすると、二枚の偏光板の配置がクロスニコルの場合の透過率 $T_c$ は、(1)式で与えられる。

$$(1)$$

※ 透過率 $T_p$ は(2)式で与えられる。

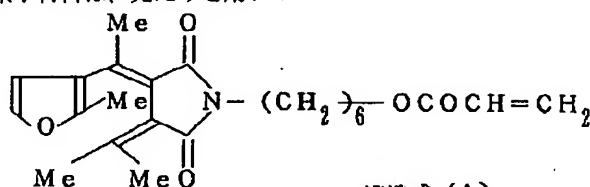
$$(2)$$

光の初期の透過率を最大または最小に設定することができる。光変調素子材料としてフォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物を少なくとも1種類以上含んだ側鎖型高分子液晶を一軸配向して用いた場合、波長 $\lambda$ の光を照射した部分は、フォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物の光異性化により液晶の配向状態が変化するために $\Delta n$ が変化し、透過率の最大または最

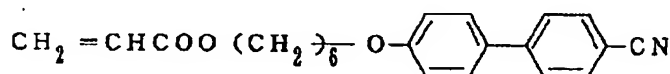
小を示す波長が変化する(図1参照)。

【0038】すなわち、初期状態における透過率が最大となるような膜厚 $d$ を設定した場合は、波長 $\lambda_c$ の光を照射した部分の透過率が減少し、一方初期状態における透過率が最小となるように膜厚 $d$ を設定した場合は、波長 $\lambda_c$ の光を照射した部分の透過率が増加するため、波長 $\lambda_c$ の光の透過率を変調することができ、中間調表現も可能になる。また、波長 $\lambda_c$ の光照射を行うことにより、初期状態に戻すことができる。この説明の中で初期状態が透過率最大あるいは最小の場合を例にして説明したが、光異性化前後で透過光の変化が観測されるならば、初期状態はこれに限定されるものではない。

【0039】本発明の光変調素子材料は、光だけを用い\*



構造式 (A)



構造式 (B)

(式中、Meはメチル基を表わす。)メタノールを用いて再沈澱精製を行い、高分子液晶1.8gを淡黄色の固体として得た。その組成は、MNR分析の結果、仕込み時の組成とはほぼ同じであることが確認された。この高分子液晶の重量平均分子量は、約2万であり、液晶相を示す温度範囲は、33~106℃であった。

【0041】セルの作製を次のようにして行った。まず、2枚のガラス基板上に、8重量%PVA水溶液をスピンコートして、綿でラビング処理し、次に片方のガラス基板上に高分子液晶に対し、20重量%となるようにネマチック液晶(E44、メルク社製)を加えた混合物の40重量%テトラヒドロフラン溶液を、バーコーターにより塗布した。乾燥した後、10 $\mu$ mの樹脂スペーサーを散布したもう一方のガラス基板を重ね、120℃まで昇温し、圧着した。セルは圧着後、90℃で30分アニール処理して一軸配向させた。得られたセルの構成を図2に示す。図中、1は透明基板、2はPVAラビング膜、3は一軸配向させた高分子液晶、4はスペーサーである。この様にして作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。図3に紫外線照射前後の吸収スペクトル変化を示すが、紫外線( $\lambda=365$ nm)の照射により

\*で光変調が可能であり、光演算素子、光メモリーなどに応用可能な有用なものである。

【0040】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

下記構造式(A)で示される重合性フルギド化合物0.1gと、構造式(B)で示される液晶単モノマー1.9gをテトラヒドロフランを溶媒とし、アゾイソブチロニトリル(AIBN)を開始剤として使用して共重合させた。

【化10】

$\lambda=520$ nmに最大吸収を示し、吸収端は630nmであつた。図4に示すように、クロスニコル下で配向方向を偏光面と45°の角度で設置した。素子に垂直に光を入射させた場合の紫外線照射前後の透過スペクトル変化を図5に示す(測定温度25℃)。フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大15%程度の透過光の変化が発現した。

【0042】比較例1

実施例1で用いたフルギドを共重合した高分子液晶だけを用いて、実施例1と同様にセルを作製した。作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下において、フルギドの吸収に関係しない波長領域での透過光の変化を測定したところ、変化量は最大で10%程度であった。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、 $\lambda_c$ (780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

【0043】実施例2

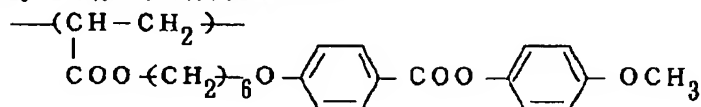
側鎖型高分子液晶として、下記構造式(C)で示され単量体単位よりなるものを使用した。この高分子液晶の重量平均分子量は約2万であり、液晶相を示す温度範囲は35~122℃であった。この側鎖型高分子液晶に、下

記構造式(D)で示されるフルギドを7重量%およびネマチック液晶(E44、メルク社製)を10重量%加えた混合物の40重量%THF溶液を、バーコーターにより塗布し、実施例1と同様にして乾燥した後、10 $\mu$ mの樹脂スパーサーを散布したもう一方のガラス基板を重ね、圧着した。圧着後、セルは90℃で30分間アニール処理して一軸配向させた。この様にして作製されたセ\*

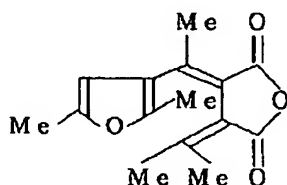
\*ルは透明であり、良好な配向を示しており、偏光顕微鏡で観察するとクロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰り返し出現した。

【0044】

【化11】



構造式(C)



構造式(D)

(式中、Meはメチル基を表わす。)このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下で紫外線照射前後の透過光強度を測定したところ、フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大23%程度の透過光の変化が発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、 $\lambda_c$  (780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

【0045】比較例2

高分子液晶として、実施例2と同様に構造式(C)で示されるものを使用した。この高分子液晶に、構造式

(D)で示されるフルギドを7重量部混合し、実施例1と同様にセルを作製した。作製されたセルは、透明で良好な配向性を示した。また、偏光顕微鏡で観察すると、クロスニコル下で回転角45°ごとに暗および明状態が繰り返し出現した。このセルは、紫外線照射によりフォトクロミズムを示した。実施例1と同様にクロスニコル下で紫外線照射前後の透過光強度の変化を測定したところ、フルギドの吸収に関係しない630nmから830nmの波長領域に最大で12%程度の変化が発現した。この変化は可逆的であり、白色光の照射により初期化できたが、 $\lambda_c$  (780nm)の照射によって変化は起こらなかった。

【0046】

【発明の効果】本発明の光変調素子材料は、上記のよう

に、少なくともフォトクロミック成分またはフォトクロミック化合物を含有する側鎖型高分子液晶と低分子液晶を組み合わせたものであるから、これを用いた複合膜は、耐久性、安定性に優れ、非破壊的読み出しが可能であり、かつ広い温度範囲で大きな変調効果を生じる。したがって、光-光変調やフォントモードの高密度記録が可能であり、光演算素子、光センサー、光ディスク、光メモリーカード等に応用可能な有用なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光変調素子材料を使用した場合の読み出し方法の原理を説明するグラフである。

【図2】 本発明の光変調素子材料を使用した光変調素子の模式的断面図である。

【図3】 実施例1の光変調素子材料について、紫外線照射を行なった場合の照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

【図4】 光変調素子の光学系の概略図である。

【図5】 実施例1の光変調素子材料について、クロスニコル下で配向方向を偏光面と45°の角度で設置した場合における紫外線照射前後の透過光スペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

1…透明基板、2…PVAラビング膜、3…一軸配向させた高分子液晶、4…スパーサー、5…セル、6および7…偏光板。